

The Influence of Carbon Fiber on Bipolar Plate of Vanadium Battery

Jiang Wang¹, Xu-mei Cui²

¹Panzhuhua Iron & Steel Group Design Institute Co., Ltd, Panzhihua, China

²Engineering Technology Research Center of Vanadium-Titanium Materials of Sichuan Province, Panzhihua University, Panzhihua, China

Email: Cuixumei@163.com

Abstract: Conductive plastic bipolar plate of vanadium battery was prepared with polyethylene as the matrix, and graphite, activated carbon and carbon fiber as conductive agent. The results show that carbon fiber has greatly improved the conductivity performance, mechanical properties and corrosion resistance of bipolar plate. The volume resistivity of bipolar plates is less than $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ with carbon fiber content within 1%. The bipolar plate with carbon fiber has 30% increase in the maximum tensile strength comparing with the bipolar plate with no carbon fiber, and tensile stress increased by 51% with 0.2% strain. The bipolar plate can meet the applications of vanadium battery with energy efficiency of 82.2%.

Keywords: vanadium redox flow battery; carbon fiber; bipolar plate

碳纤维对钒电池双极板的性能影响研究

王江¹, 崔旭梅²

¹攀钢集团设计研究院有限公司, 攀枝花, 中国, 617023

²攀枝花学院 四川省钒钛材料工程技术研究中心, 攀枝花, 中国, 617000

摘要:以聚乙烯为基体,以石墨、活性炭和碳纤维为导电剂制备了钒电池导电塑料双极板。研究表明,碳纤维极大地改善了双极板的导电性能、力学性能和耐腐蚀性。碳纤维含量控制在1%以内,双极板的体积电阻率小于 $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 。和未加碳纤维的双极板相比,添加碳纤维后双极板的最大抗拉强度提高30%以上,应变量为0.2%时的拉伸应力增幅达到51%。双极板成功应用于单体钒电池,电池的能量效率达到82.2%,能够满足钒电池的应用要求。

关键词:钒电池;碳纤维;双极板

1 引言

全钒氧化还原液流电池(简称为钒电池)作为目前发展势头强劲的绿色环保蓄能电池,在大规模蓄能方面具有广阔的发展前景^[1, 2]。钒电池主要由钒电解液、膜隔和电极材料组成,其中电极材料作为钒电池的关键部件之一,其性能对钒电池的影响极大。钒电池电极材料主要分为两类:金属类电极和碳塑类电极两大类。金属类钛基氧化钒电极具有良好的电化学活性和化学稳定性,但由于钛基氧化钒的价格十分昂贵,不适合大规模应用于钒电池的电极材料^[3]。聚合物导电板和石墨毡电极能得到电化学性能好又不易刻蚀的一体化复合双极板电极。其中聚合物导电复合材料具有

易加工成型、质量轻和成本低的优点,在钒电池中有较好的应用前景。在一体化复合电极中,石墨毡作为电化学反应的场所,而聚合物导电板作为双极板主要起收集电流和分隔正负极电解液的作用。双极板不仅要有优良的导电性和力学性能,还要有强的抗腐蚀性^[4, 5]。

本论文以聚乙烯为基体,以石墨、活性炭和碳纤维为导电剂制备导电塑料双极板,主要研究碳纤维对钒电池的复合电极板的影响,制备出了体积电阻率小于 $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 的双极板,能够满足钒电池的应用要求。

2 实验

2.1 原料

本研究涉及的材料与化学试剂有:浓硫酸(成都

基金项目:四川省青年科技基金资助项目(08ZQ026-079),攀枝花市重点科技基金资助项目(2007CY-G-7-3)

金山化学试剂有限责任公司, 分析纯), PAN 基石墨毡(兰州碳素厂), 200 目碳纤维粉(上海能康碳素科技有限公司), 活性炭(成都市科龙化工试剂厂, 分析纯), 石墨粉(上海胶体化工厂, 分析纯), 聚乙烯(工业用), 不锈钢网(100 目)。

2.2 实验过程

将一定量配比的炭黑、石墨、碳纤维、聚乙烯放入研钵内研成细小的粉末, 将其导入粉末压片机的模具内, 通过压片机的压力将粉末压成型, 取出型材放入恒温箱内加热到145℃再保温15分钟, 取出空冷至室温, 即得到双极板。在双极板的一面加上不锈钢网, 另一面涂上导电层, 加以石墨毡放在压力机上压制, 即得钒电池用一体化复合电极。

2.3 结构与性能分析

双极板材料的体积电阻率用 SDY-4 型四探针电阻测试仪测试。双极板的拉伸位移曲线在力学性能测试机上进行。用 VEGA II XMH 扫描电镜(SEM)对钒电池电解液侵蚀了 120h 和未侵蚀过的双极板作表面形貌分析。钒电池的充放电性能测试采用 BTS 高精度电池测试系统。

3 实验结果与讨论

3.1 碳纤维对双极板导电性能的影响

要制备高电导率的复合材料, 必须全面考虑材料的近程导电能力与远程导电能力, 具备良好的远程导电能力的复合材料才能具有良好的导电性能。碳纤维的加入彼此搭接形成导电性能优良的空间导电网络, 最终提高双极板的远程导电能力。图1为碳纤维含量对双极板体积电阻率的影响, 从中可以看出碳纤维的加入极大的降低了双极板的体积电阻率, 但是碳纤维含量超过一定的量电阻率也会逐渐上升。把碳纤维含量控制在1%以内, 双极板的体积电阻率能保持在 $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 以内, 此时完全能满足钒电池的应用要求。从导电材料的复合导电机理考虑碳纤维含量对复合材料体积电阻率的影响, 要制备出高导电性的复合材料, 必须全面考虑材料的近程导电能力和远程导电能力, 所以在以石墨、炭黑和聚乙烯为基础上加入一定量的碳纤维, 并不是碳纤维越多越好, 而要控制在一定的范围内。

3.2 碳纤维对双极板力学性能的影响

保持双极板的其他成分不变只改变碳纤维的含量, 采用相同的制备工艺压制双极板, 研究碳纤维的存在对其力学性能的影响。从表 1 可以看出碳纤维的加入极大的改善了双极板的力学性能, 加入 0.8%的碳纤维能使双极板的最大抗拉强度提高 30%以上, 而且随着碳纤维含量的增加, 最大抗拉强度有增加的趋势。使双极板产生相同应变时所需的拉伸应力也随着碳纤维含量的增加而增加, 未加碳纤维时应变量为 0.2%时的拉伸应力为 1.39315 MPa, 而加了 0.8%碳纤维后的拉伸应力则增加到 2.10578 MPa, 增幅达到 51%。碳纤维的加入在双极板中彼此搭接形成空间网络结构, 从而使双极板的力学性能增高。

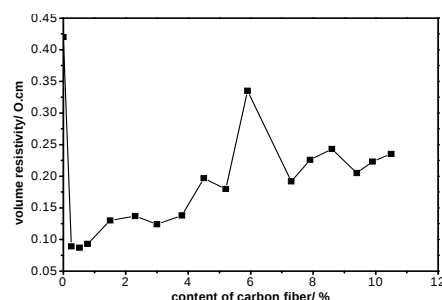


Figure 1. Effect of the content of carbon fiber on volume resistivity of bipolar plate

图 1. 碳纤维含量对双极板体积电阻率的影响

Table 1. Effect of carbon fiber on the mechanical property of bipolar plate

表 1. 碳纤维对双极板力学性能的影响

试样 编号	碳纤维 含量/%	最大抗拉强 度/N	最大拉伸应 力/MPa	应变量为 0.2% 时 的拉伸应力/MPa
1	0	373.331	1.59542	1.39315
2	0.8	500.98	2.14094	2.10578
3	2.4	556.56	2.378462	2.37183

3.3 双极板的耐腐蚀性能

为了研究双极板的耐腐蚀性能, 将双极板在硫酸浓度为 3mol/l、钒离子浓度为 2.5 mol/l 的钒电池电解液中浸泡 120h 而后用扫描电镜观察其表面形貌。其中图 2a、图 2b 为未加碳纤维双极板未经钒电池电解液和经钒电池电解液浸泡 120h 后的表面形貌, 而图

2c、图 2d 为加了碳纤维双极板未经钒电池电解液和经 用要求。

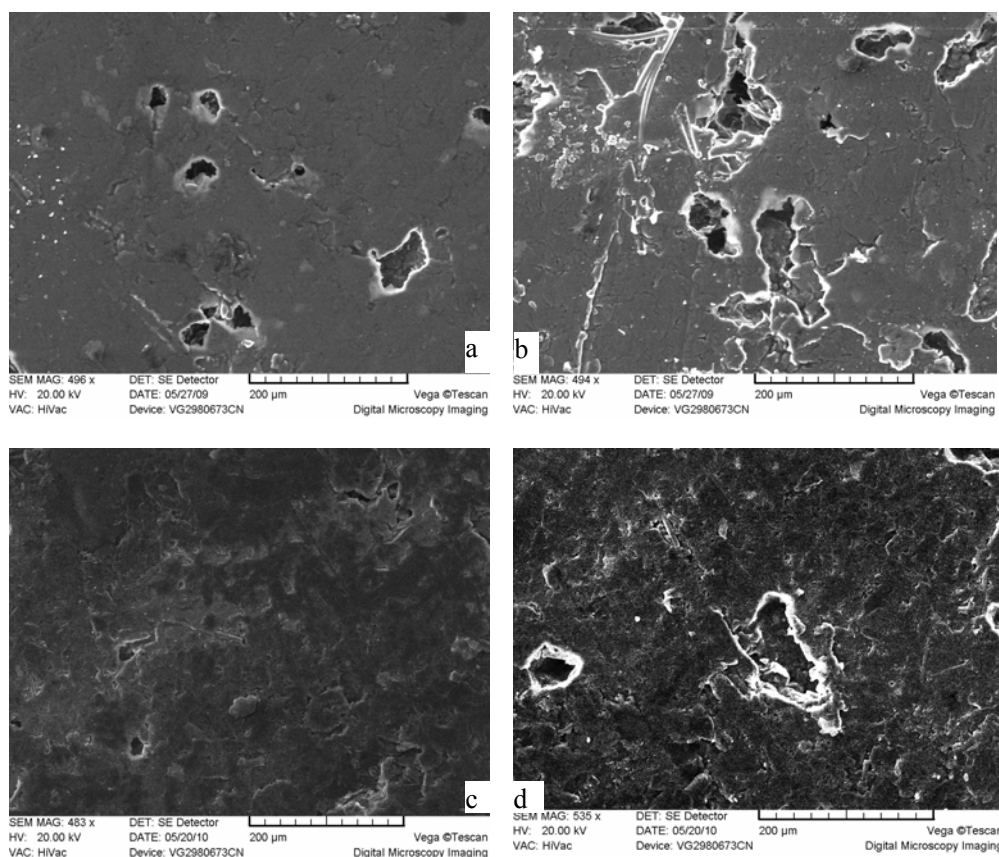


Figure 2. SEM photo of of bipolar plate

图 2. 双极板的 SEM 表面形貌, a: 未经电解液浸泡的无碳纤维双极板, b: 经电解液浸泡后的无碳纤维双极板, c: 未经电解液浸泡的碳纤维双极板, d: 经电解液浸泡后的碳纤维双极板

钒电池电解液浸泡 120h 后的表面形貌。由图可以看出碳纤维的加入使双极板结构更加致密, 而不添加碳纤维的双极板结构疏松, 同时具有较大的孔洞。经钒电池电解液浸泡 120h 后, 由图 2 也可以看出, 碳纤维的加入使双极板具有更好的耐腐蚀性。没加碳纤维的双极板经电解液浸泡后表面腐蚀出了更多且更大的孔洞, 而加了碳纤维的双极板经电解液浸泡后表面的孔洞要少得多。

3.4 双极板的应用

将加了碳纤维的双极板与聚丙烯腈基石墨毡和不锈钢网组成钒电池一体化复合电极, 组装实验室单体钒电池。所用隔膜为杜邦Nafion 117膜, 初始电解液为 $1.2 \text{ mol/l V(III)} + 1.2 \text{ mol/l V(VI)}$, 电池的充放电性能较稳定。图3为电池的充放电曲线, 能量效率达到82.2%, 表明碳纤维双极板能很好的满足钒电池的应

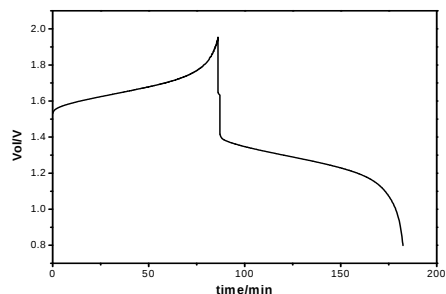


Figure 3. Charge and discharge curve of vanadium battery

图 3. 钒电池的充放电曲线

4 结 论

以聚乙烯为基体, 以石墨、活性炭和碳纤维为导电剂制备了导电塑料双极板, 碳纤维极大地改善了双极板的导电性能、力学性能和耐腐蚀性。碳纤维双极

板的体积电阻率小于 $0.1\Omega\cdot\text{cm}$, 和未加碳纤维的双极板相比, 添加碳纤维后双极板的最大抗拉强度提高30%以上, 应变量为0.2%时的拉伸应力增幅达到51%。双极板成功应用于单体钒电池, 电池的能量效率达到82.2%, 能够满足钒电池的应用要求。

References (参考文献)

- [1] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R.G. Robins, et al. New all-vanadium redox cell [J]. J. Electrochem. Society, 1986, 133, 1057-1058.
- [2] V. Haddadi-Asl, M. Kazacos and M. Skyllas-Kazacos. Carbon-polymer composite electrodes for redox cells[J]. J. Applied Polymer Science, 1995,57:1455-1463.
- [3] QIANPeng,ZHANGHua min,CHENJian,etal. Progress on electrode and bipolar plate materials for vanadium redox flow batteries[J]. Energy engineering, 2007, 1: 7-11(Ch).
钱鹏, 张华民, 陈剑, 等. 全钒液流电池用电极及双极板研究进展[J]. 能源工程, 2007, 1: 7-11
- [4] Li Hua,Chang Shou-wen ,Yan Chuan-wei. Research Progress on electrode material in all-vanadium redox battery [J]. Electrochemistry, 2002, 8 (3) : 258-259(Ch).
李华. 全钒氧化还原电池中电极材料的研究评述[J]. 电化学, 2002, 8 (3) : 258-259.
- [5] L iu Su-qin ,Guo Xiao-yi ,Huang Ke-long ,et al. Studies on the electrode material PAN-graphite felt used in vanadium battery. Battery Bimonthly, 2005, 35 (3) : 183-184(Ch).
刘素琴, 郭晓义, 黄可龙, 等. 钒电池电极材料聚丙烯腈石墨毡的研究[J]. 电池, 2005,35 (3) : 183-184.